## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

# (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle Bureau international





(43) Date de la publication internationale 20 juin 2002 (20.06.2002)

**PCT** 

## (10) Numéro de publication internationale WO 02/47629 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>:
  A61K 7/032, 7/48
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03939

(22) Date de dépôt international:

11 décembre 2001 (11.12.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité : 00/16164 12 décembre 2000 (12.12.2000) FR

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): COLLIN, Nathalie [FR/FR]; 1, rue Michel Voisin, F-92330 Sceaux (FR).
- (74) Mandataire: KROMER, Christophe; L'Oréal D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont recues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se réfèrer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: USE OF A POLYMER FOR OBTAINING FAST MAKE-UP OF KERATINOUS MATERIALS

(54) Titre: UTILISATION D'UN POLYMERE POUR OBTENIR UN MAQUILLAGE RAPIDE DES MATIERES KERATINIQUES

(57) Abstract: The invention concerns the use of an efficient amount of a first polymer having average mole weight less than 100000, comprising: a) a polymeric skeleton, having repeat hydrocarbon units provided with at least a heteroatom, and optionally b) at least a pendent fatty chain and/or at least a terminal fatty chain optionally functionalised, having 6 to 120 carbon atoms and being bound to said hydrocarbon units, in a make-up composition comprising in a physiologically acceptable medium containing a fatty phase, as agent for increasing make-up rapidity on keratinous materials and/or for increasing adhesion on said keratinous materials and/or for increasing make-up firmness deposited on keratinous materials.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet l'utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter rapidement la charge du maquillage déposé sur les matières kératiniques.



WO 02/47629 PCT/FR01/03939

## Utilisation d'un polymère pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques

La présente invention a pour objet l'utilisation d'une composition de maquillage comprenant un polymère particulier pour obtenir un maquillage rapide des matières kératiniques. L'utilisation selon l'invention est plus particulièrement destinée aux fibres kératiniques, notamment sensiblement longitudinales, d'êtres humains tels que les cils, les sourcils et les cheveux ou bien encore les faux-cils ou les postiches. Plus spécialement, la composition est un mascara. Par mascara, on entend une composition de maquillage des cils, une base de maquillage, un produit à appliquer sur un maquillage, dit encore top-coat, ou bien encore un produit de traitement cosmétique des cils.

10

20

30

Les compositions de revêtement des cils, appelées mascara, comprennent généralement, de façon connue, au moins une cire et au moins un polymère filmogène pour déposer un film de maquillage sur les cils et gainer ces derniers, comme le décrit par exemple les documents WO-A-91/12793 et WO-A-95/15741. Les utilisatrices attendent pour ces produits de bonnes propriétés cosmétiques telles que l'adhérence sur les cils, un allongement ou un recourbement des cils, ou bien encore une bonne tenue du mascara dans le temps, notamment une bonne résistance aux frottements par exemple des doigts ou des tissus (mouchoirs, serviettes).

Toutefois, avec ces compositions, les propriétés de maquillage comme le gainage, l'allongement ou le recourbement des cils sont obtenus lorsqu'une quantité importante de produit est déposée sur les cils à l'aide d'un applicateur, telle qu'une brosse à mascara. L'utilisatrice doit donc appliquer plusieurs fois la brosse imprégnée de produit sur les cils, ce qui demande de consacrer un certain temps pour se maquiller et obtenir les résultats de maquillage souhaités. Or ce temps peut être perçu comme beaucoup trop long par les utilisatrices pressées. Un besoin existe donc de disposer de mascaras permettant d'obtenir rapidement et facilement le maquillage attendu.

Le but de la présente invention est de disposer d'une composition de maquillage des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques tels que les cils, s'appliquant facilement sur les matières kératiniques et conduisant rapidement à un maquillage présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

Les inventeurs ont constaté de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère à hétéroatome particulier dans une composition cosmétique permet d'améliorer les propriétés d'adhérence de la composition sur les matières kératiniques, notamment sur les fibres kératiniques comme les cils. La composition s'applique facilement sur les matières kératiniques et permet de déposer rapidement la composition en quantité suffisante pour obtenir un maquillage présentant les propriétés cosmétiques attendues. En particulier, on obtient rapidement un dépôt épais du maquillage sur les matières kératiniques ce qui évite aux utilisatrices d'appliquer trop longtemps la composition sur les matières kératiniques. La composition permet donc un maquillage rapide (ou maquillage "express") des matières kératiniques.

Ainsi, pour un mascara, on obtient un maquillage qui épaissit rapidement les fibres kératiniques, notamment les cils ; on constate ainsi une charge instantanée des cils.

20

30

10

De façon plus précise, l'invention a pour objet l'utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ou pour augmenter rapidement la charge du maquillage déposé sur les matières kératiniques.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette

10

20

30

polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, avant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition à maquillage rapide et/ou de bonne adhérence sur et/ou chargeant rapidement les matières kératiniques, ladite composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage déposée sur les matières kératiniques, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, avant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. comme un milieu cosmétique.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, haWO 02/47629 PCT/FR01/03939

logène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition.

10

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes avantageusement non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène. De préférence, les motifs comportent un atome d'azote en particulier non pendant. Ces motifs comportent, en outre, avantageusement, un groupe carbonyle.

20

Les motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique.

Le premier polymère peut comprendre entre les motifs hydrocarbonés des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

30

En outre, le premier polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse 10

30

et est en particulier similaire à la nature polaire de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le premier polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

Le premier polymère est avantageusement un polyamide. Aussi, l'invention a également pour objet les utilisations et les procédés tels que définis précedemment dans lesquels le premier polymère est un polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide du premier polymère.

20 En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

Avantageusement, le premier polymère, et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000 , et mieux de 2000 à 10 000.

Le premier polymère, et en particulier le polyamide, est non soluble dans l'eau, notamment à 25 °C. En particulier, il ne comporte pas de groupe ionique.

Comme premiers polymères préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 6 à 120 atomes de carbone et mieux de 8 à 120 et no-

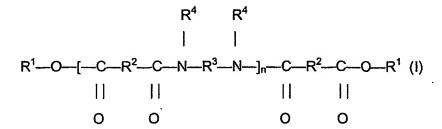
20

30

tamment de 12 à 68 atomes de carbone, chaque chaîne grasse terminale étant liée au squelette polyamide par au moins un groupe de liaison en particulier ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide. Comme autre groupe de liaison on peut citer les groupes éther, amine, urée, uréthane, thioester, thiourée, thiouréthane.

Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une amine choisie parmi les diamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone) et les triamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone. Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. La triamine est par exemple l'éthylène triamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



dans laquelle n' désigne un nombre entler de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ;  $R^1$  est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$ ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou à un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4$ -N- $R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5 et mieux supérieur à 2. De préférence, R¹ est un groupe alkyle en C₁2 à C₂2 et de préférence en C₁6 à C₂2. Avantageusement, R² peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en C₁0 à C₄2. De préférence, 50 % au moins et mieux au moins 75 % des R² sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R² sont des groupes hydrogénés en C₄ à C₁9 et même en C₄ à C₁2. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₃6 ou un groupe polyoxyalkyléné et R⁴ représente un atome d'hydrogène. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₁2.

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de premiers polymères selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

10

20

30

Comme premier polymère utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623,

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570.

Le premier polymère présent dans la composition selon l'invention a avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Le premier polymère est en particulier un polymère non cireux.

De préférence, le premier polymère selon l'invention répond à la formule (I) mentionnée précédemment. Ce premier polymère présentent du fait de leur(s) chaîne(s) grasse(s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

20

10

Le premier polymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

La phase grasse de la composition peut comprendre des corps gras choisis parmi les huiles, les solvants organiques, les cires, les corps gras pâteux, et leurs mélanges. La phase grasse peut former une phase continue de la composition. En particulier, la composition selon l'invention peut être anhydre.

30

La phase grasse peut notamment être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange, dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

La phase grasse totale de la composition peut représenter de 2 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 à 85 % en poids.

Avantageusement, la phase grasse de la composition peut comprendre au moins une huile ou solvant organique volatile et/ou au moins une huile non volatile.

. 10

20

30

Par " huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique. allant en particulier de 10<sup>-2</sup> à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (30 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10<sup>-2</sup> mm de Hg (1,33 Pa).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes (8 10-6 m²/s), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

10

30

On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 98 % en poids (notamment de 0,1 % à 98 %), par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0 % à 65 % en poids (notamment de 1 % à 65 %).

La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5$  +  $R_6$  soit  $\geq$  10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique; l'acide linoléique;

et leurs mélanges.

30

20

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de

chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates;

Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 80 % (notamment de 0,1 à 80 %) en poids, de préférence de 0 % à 50 % en poids (notamment 0,1 à 50 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 % à 20 %).

La phase grasse de la composition selon l'invention peut comprendre une cire. Par "cire", on entend au sens de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30°C et mieux supérieure à 55 °C et pouvant aller jusqu'à 200° C, notamment jusqu'à 120 °C.

20

30

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

Les cires, au sens de l'invention, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique. On peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Car-

nauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C et mieux à plus de 55°C.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée.

On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

10

30

Les cires présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans un milieu aqueux. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 10 µm, et de préférence de 50 nm à 3,5 µm.

En particulier, la cire peut être présente sous forme d'émulsion cires-dans-eau, les cires pouvant être sous forme de particules de taille moyenne allant de 1 µm à 10 µm, et de préférence de 1 µm à 3,5 µm.

Dans un autre mode de réalisation de la composition selon l'invention, la cire peut être présente sous forme de microdispersion de cire, la cire étant sous forme de particules dont la taille moyenne est inférieure à 1 μm, et va notamment de 50 nm à 500 nm. Des microdispersions de cires sont décrites dans les documents EP-A-557196, EP-A-1048282.

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C)

pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

La cire peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés et/ou fluorés ; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés et/ou fluorés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylènées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0.1 à 40 Pa.s)

30

comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polylaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Comme triglycérides d'origine végétale, on peut utiliser les dérivés d'huile de ricin hydrogénée, tels que le "THIXINR" de Rhéox.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl dimethicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

10

20

30

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 60% (notamment 0,01 % à 60 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut être la phase continue de la composition.

La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 3 % à 80 % en poids, et mieux de 5 % à 60 % en poids.

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

- 10 Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :
  - parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
  - parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.
- 20 On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huiledans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un deuxième polymère filmogène, différent du premier polymère décrit précédemment.

Le deuxième polymère filmogène peut être un polymère solubilisé ou dispersé sous forme de particules dans une phase aqueuse de la composition ou bien encore solubilisé ou dispersé sous forme de particules dans une phase grasse liquide. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères.

30

Le deuxième polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

On utilise de préférence un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, c'est-à-dire un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats). Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

20 Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

30

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-

 $C_{20}$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

20

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styrèniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styrèniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpirrolidones, les polyuréthanes, les polyuréthanes, les polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

10

20

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexa-nedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement -SO<sub>3</sub>M, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K+, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement -SO<sub>3</sub>M.

10

20

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement -SO<sub>3</sub>M tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement -SO<sub>3</sub>M: l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ® par la société Eastman Chemical Products.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

30 Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le deuxième polymère filmogène peut être présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex.

Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90®, NEOCRYL A-1070®, NEOCRYL A-1090®, NEOCRYL BT-62®, NEOCRYL A-1079®, NEOCRYL A-523® par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432® par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD® par la société DAITO KASEY KOGYO; ou ben encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981®, NEOREZ R-974® par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405®, AVALURE UR-410®, AVALURE UR-425®, AVALURE UR-450®, SANCURE 875®, SANCURE 861®, SANCURE 878®, SANCURE 2060® par la société GOODRICH, IMPRANIL 85® par la société BAYER, AQUAMERE H-1511® par la société HYDROMER.

10

20

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesters, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

Selon une deuxième variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et est donc présent dans la phase aqueuse de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques;

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique :
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
- . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
- . les alginates et les carraghénanes ;
- . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
- . l'acide désoxyribonucléïque ;
- . les muccopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

20

30

10

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

Selon un troisième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans la phase grasse liquide. La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747.

Les particules de polymère sont stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

La taille des particules de polymères en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

Selon un quatrième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être solubilisé dans la phase grasse liquide, on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble.

20

30

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester ) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que

25

le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle/laurate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

30

20

10

Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub> comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrolidone et d'alcène en C<sub>2</sub> à C<sub>40</sub> et mieux en C<sub>3</sub> à C<sub>20</sub>. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

10

20

30

La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le 8-carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10% (si présents).

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complé-20 mentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### Exemple 1: 30

10

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

- Cire de carnauba

	WO 02/47629	PCT/FR01/03939
	. 28	
	- Cire d'abeille	.3,3 g
	- Cire de paraffine	10,4 g
	- Huile de jojoba hydrogénée	0,2 g
	- Huile de palme hydrogénée	0,2 g
	- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu	
	sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société	
	Arizona Chemical	1 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3	0,8 g
	- Triéthanolamine	2,4 <sub>(</sub> g
10	- Acide stéarique	6,6 g
	- Hydroxyéthylcellulose	0,8 g
	- Gomme arabique	0,6 g
	- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle	
	(80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA	
	(DAITOSOL 5000 AD de SAITO)	5 g MA
	- Oxyde de fer noir	7 g
	- Conservateurs qs	
	- Eau qsp	100 g

20 Ce mascara s'applique facilement, adhère bien sur les cils pendant et après l'application ; ces derniers sont maquillés rapidement. Il confère une charge instantanée des cils.

## Exemple 2:

On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

	- Cire de carnauba	4,6 g
30	- Cire de son de riz	2,1 g
	- Paraffine	2,2 g
	- Cire d'abeille	8,2 g

- Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu .

•	WO 02/47629	29	PCT/FR01/03939
			·
	sous la dénomination "UNICLEAR <sup>©</sup>		
	Arizona Chemical		1 g
	- Talc		1 g
	- Bentonite		5 g
	- Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (65/35)		
	(Mexomère PQ de CHIMEX)		6,5 g
	- Polylaurate de vinyle (Mexomère PP de CHIMEX)		0,7 g
	- Sulfopolyester (AQ 55S d'EASTM/	0,12 g	
	- Isododécane		53,9 g
10	o - Carbonate de propylène		1,6 g
	- Pigments		4,9 g
	- Conservateurs	qs	
	- Eau	dsb.	100 g

Ce mascara adhère bien sur les cils pendant et après l'application. Il confère aux cils une charge instantanée et permet de les maquiller rapidement.

### **REVENDICATIONS**

1. Utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ou pour augmenter la charge du maquillage déposé sur les matières kératiniques.

10

20

30

- 2. Utilisation d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition à maquillage rapide et/ou de bonne adhérence sur et/ou chargeant rapidement les matières kératiniques, ladite composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse.
- 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.
- 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère comportent un atome d'azote.
- 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.

30

- 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 %, et mieux de 50 à 95 %, du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
  - 9. Utilisation d'une quantité efficace d'un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
- dans une composition de maquillage comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse, comme agent pour augmenter la rapidité de maquillage sur les matières kératiniques et/ou pour augmenter l'adhérence sur lesdites matières kératiniques et/ou pour augmenter rapidement la charge du maquillage déposé sur les des matières kératiniques.
  - 10. Utilisation d'un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
  - dans une composition à maquillage rapide et/ou de bonne adhérence sur et/ou chargeant rapidement les matières kératiniques, ladite composition comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant une phase grasse.

- 11 Utilisation selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 13./Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 à 12; caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.
  - 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.
- 15. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.
  - 16. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.
  - 17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.
- 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :

10

20

dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide : R1 est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que au moins 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R4 représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1 à C10 ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R4 fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R4-N-R3, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

- 20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée par le fait que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.
- 21. Utilisation selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait que R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.
  - 22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 %

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

- 23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire.
- 24. Utilisation selon la revendication 23, caractérisée par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.

10

20

30

- 25. Utilisation selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.
- 26. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
- 27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.
- 28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

- 29. Utilisation selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.
- 30. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 31. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition comprend un deuxième polymère filmogène différent du premier polymère.
  - 32. Utilisation selon la revendication 31, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques.
- 33. Utilisation selon la revendication 31 ou 32, caractérisée par le fait que deuxième polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition; de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
  - 34. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition contient au moins une matière colorante.
  - 35. Utilisation selon la revendication 34, caractérisée par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- 36. Utilisation selon la revendication 34 ou 35, caractérisée par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

WO 02/47629 PCT/FR01/03939 36

- 37. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.
- 38. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit pour les cheveux.

10

20

30

- 39. Procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.
- 40. Procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

41. Procédé selon la revendication 39 ou 40, caractérisé par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.

- 42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 41, caractérisé par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère comportent un atome d'azote.
- 43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 42, caractérisé par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère sont des groupes amides.
- 44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 43, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 %, et mieux de 50 à 95 %, du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.

- 45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 44, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
- 46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 45, caractérisé par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
- 47. Procédé cosmétique pour augmenter l'adhérence et/ou la charge rapide d'une composition cosmétique de maquillage déposée sur les matières kératiniques, consistant à introduire dans ladite composition contenant une phase grasse un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide,
- 48. Procédé cosmétique pour maquiller rapidement les matières kératiniques, consistant à introduire dans une composition cosmétique de maquillage comprenant une phase grasse un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.

- 49. Procédé selon la revendication 47 ou 48, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.
- 50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, caractérisé par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

10

- 51. Procédé selon l'une quelconque des revendications 47 à 50, caractérisé par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.
- 52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 51, caractérisé par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du premier polymère va de 1000 à 100 000, de préférence de 1000 à 50 000, et mieux de 1 000 à 30 000.
- 53. Procédé selon l'une des revendications 39 à 52, caractérisé par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère filmogène va de 2 000 à 20 000, et de préférence de 2 000 à 10 000.
  - 54. Procédé selon l'une des revendications 39 à 53, caractérisé par le fait que la ou les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.
  - 55. Procédé selon la revendication 54, caractérisé par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.
  - 56. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 55, caractérisé par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

57. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 56, caractérisé par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :

10

20

30

dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ;  $R^1$  est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que au moins 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$ ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4$ -N- $R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

- 58. Procédé selon la revendication 57, caractérisé par le fait que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.
- 59. Procédé selon la revendication 57 ou 58, caractérisé par le fait que R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.
- 60. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 59, caractérisé par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,05 % à 5 % en poids, et mieux allant de 0,1 % à 3 % en poids.

- 61. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 60, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une cire.
- 62. Procédé selon la revendication 61, caractérisé par le fait que la cire est choisie dans le groupe formé par la cire d'abeilles, la cire de lanoline, les cires d'insectes de Chine, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan, les cires microcristallines, les cires de paraffine, les ozokérites, la cire de cérésine, la cire de lignite, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires de silicone, les cires fluorées, et leurs mélanges.

10

20

- 63. Procédé selon la revendication 61 ou 62, caractérisé par le fait que la cire est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids.
- 64. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 63, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile choisie dans le groupe formé par les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
- 65. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 64, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend au moins une huile volatile.
- 66. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 65, caractérisé par le fait que la phase grasse comprend une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

- 67. Procédé selon la revendication 65 ou 66, caractérisé par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 % à 65 % en poids.
- 68. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 67, caractérisé par le fait que la composition comprend une phase aqueuse contenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 69. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 68, caractérisé par le fait que la composition comprend un deuxième polymère filmogène différent du premier polymère.
  - 70. Procédé selon la revendication 69, caractérisé par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques.
  - 71. Procédé selon la revendication 69 ou 70, caractérisé par le fait que deuxième polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

- 72. Procédé selon l'une quelconque des revendications 39 à 71, caractérisé par le fait que la composition contient au moins une matière colorante.
- 73. Procédé selon la revendication 72, caractérisé par le fait que la matière colorante est choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- 74. Procédé selon la revendication 72 ou 73, caractérisé par le fait que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

WO 02/47629 PCT/FR01/03939

- 75. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition contient au moins un additif choisi parmi les tensioactifs, les épaississants, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges.
- 76. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la composition se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les sourcils, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de vernis à ongles, de produit pour les cheveux.

iational Application No

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/032 A61K7/48			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC		
	SEARCHED			
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A61K$	on symbols)		
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are includ	ded in the fields so	earched
Electronic di	ata base consulted during the International search (name of data bas	se and, where practical, s	search lerms used	)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data	ı		
		•		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the rela	evant passages		Relevant to claim No.
A	FR 2 785 179 A (OREAL) 5 May 2000 (2000-05-05)			
A	US 5 783 657 A (PAVLIN MARK S ET 21 July 1998 (1998-07-21) cited in the application	AL)		i de la companya de
A	WO 91 12793 A (OREAL) 5 September 1991 (1991-09-05) cited in the application			
A	WO 95 15741 A (OREAL ;PIOT BERTRA SIRUGUE SYLVIE (FR); PATRAUD JEAN 15 June 1995 (1995-06-15) cited in the application	ND (FR); INE (FR)		
		-/		
·				
X Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family m	nembers are listed	In annex,
Special ca	tegories of cited documents :	" later document public		
consid	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance			the application but eory underlying the
"E" earlier of filling d	ocument but published on or after the international rate	"X" document of particular cannot be considered	ed novel or cannot	be considered to
which	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is clied to establish the publication date of another not other than the procedures on the procedures of a procedure.	involve an inventive "Y" document of particular "Y"	step when the do ar relevance; the c	cument is taken alone Halmed invention
	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or reans	document is combin	ned with one or mo	ventive step when the ore other such docu- us to a person skilled
*P* docume	ent published prior to the international filling date but	in the art.  *&* document member of		
	actual completion of the international search	Date of mailing of th	ne International ser	arch report
5	April 2002	15/04/20	002	
Name and n	nailing address of the ISA European Palent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Sey (-31-71) 340-2040,	Stienon,	Р	

ational Application No PC I /FR 01/03939

C (Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	1/FR 01/03939
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Ä	US 3 645 705 A (SIEGFRIED WILLIAM ET AL) 29 February 1972 (1972-02-29) cited in the application	
Α	US 3 148 125 A (S J STRIANSE ET ALL.) 8 September 1964 (1964-09-08) cited in the application	
Α	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) cited in the application	
Α	US 5 998 570 A (PAVLIN MARK S ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application	
A	EP 0 847 752 A (OREAL) 17 June 1998 (1998-06-17) cited in the application	
A	EP 0 557 196 A (OREAL) 25 August 1993 (1993-08-25) cited in the application	
A	EP 1 048 282 A (OREAL) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application	
A	EP 0 923 928 A (OREAL) 23 June 1999 (1999-06-23) cited in the application	
Α .	EP 0 930 060 A (OREAL) 21 July 1999 (1999-07-21) cited in the application	
Α	EP 0 749 747 A (OREAL) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application	
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application	
A	FR 2 232 303 A (OREAL) 3 January 1975 (1975-01-03) cited in the application	

Information on patent family members

national Application No PCT/FR 01/03939

Patent document dited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR 2785179	A	05-05-2000	FR	2785179 A1	05-05-2000
US 5783657	Α	21-07-1998	AU	727433 B2	14-12-2000
			AU	5091998 A	15-05-1998
			AU	727577 B2	14-12-2000
			AU	5147098 A	15-05-1998
			BR	9712342 A	31-10-2000
			CN	1238678 A	15-12-1999
			EP	0939782 A1	08-09-1999
			EP	1027032 A1	16-08-2000
			JP	2001502742 T	27-02-2001
			TW US	385321 B 5998570 A	21-03-2000
			WO	9817243 A1	07-12-1999 30-04-1998
			WO	9817705 A1	30-04-1998
			US	6169160 B1	02-01-2001
			US	6242509 B1	05-06-2001
			US	6111055 A	29-08-2000
WO 9112793	Α	05-09-1991	FR	2659011 A1	06-09-1991
			AT	105171 T	15-05-1994
			AU	635630 B2	25-03-1993
			AU	7452491 A	18-09-1991
			CA	2046600 A1	02-09-1991
			DE	69101889 D1	09-06-1994
			DE	69101889 T2	22-12-1994
			EP	0471054 A1	19-02-1992
			ES	2052376 T3	01-07-1994
			WO JP	9112793 A1	05-09-1991
			JP	2623168 B2 4505469 T	25-06-1997 24 <b>-</b> 09-1992
			US	5925337 A	20-07-1999
10 0515741		15 06 100E		2712401 81	16_06_1005
WO 9515741	Α	15-06-1995	FR AT	2713481 A1 194280 T	16-06-1995 15-07-2000
			BR	9406558 A	06-02-1996
			· CA	2155425 A1	15-06-1995
			CN	1117709 A	28-02-1996
			DE	69425127 D1	10-08-2000
			DE	69425127 T2	22-03-2001
			EP	0662312 A1	12-07-1995
			ĒS	2147224 T3	01-09-2000
			MO	9515741 A1	15-06-1995
			HU	73044 A2	28-06-1996
			JP	2883206 B2	19-04-1999
			ĴΡ	8506598 T	16-07-1996
			PL	310127 A1	27-11-1995
			RU	2142781 C1	20-12-1999
			US	5866149 A	02-02-1999
US 3645705	Α	29-02-1972	DE	2209421 A1	06-09-1973
US 3148125	Α	08-09-1964	NONE		
	^	19-03-1996	AT	208183 T	15-11-2001
US 5500209	Α				
US 5500209	A	13 00 1330	AU	1977795 A	03-10-1995
US 5500209	М	25 00 2550	AU CA	1977795 A 2185570 A1	03-10-1995 21-09-1995 13-12-2001

Information on patent family members

intional Application No PCT/FR 01/03939

Patent document					<del></del>
died in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5500209	Α		DK EP WO	750491 T3 0750491 A1 9524887 A1	04-03-2002 02-01-1997 21-09-1995
US 5998570	A	07-12-1999	US AU	5783657 A 727433 B2	21-07-1998 14-12-2000
			AU	5091998 A 727577 B2	15-05-1998 14-12-2000
			AU	5147098 A	15-05-1998
			BR CN	9712342 A 1238678 A	31-10-2000 15-12-1999
			EP	0939782 A1	08-09-1999
			EP JP	1027032 A1 2001502742 T	16-08-2000 27-02-2001
			TW .	385321 B	21-03-2000
			WO WO	9817243 A1 9817705 A1	30-04-1998 30-04-1998
			US	6169160 B1	02-01-2001
			US US	6242509 B1	05-06-2001
				6111055 A	29-08-2000 
EP 0847752	Α	17-06-1998	FR	2756176 A1 202470 T	29-05-1998
			AT BR	9705926 A	15-07-2001 27-04-1999
			CA	2220033 A1	26-05-1998
			DE De	69705379 D1 69705379 T2	02-08-2001 31-10-2001
			EP	1129685 A2	05-09-2001
			EP ES	0847752 A1 2160910 T3	17-06-1998 16-11-2001
			JP	3034490 B2	17-04-2000
			JP	10158118 A	16-06-1998
EP 0557196	Α	25-08-1993	FR	2687569 A1	27-08-1993
			AT CA	132360 T 2089984 A1	15-01-1996 22-08-1993
			DE	69301166 D1	15-02-1996
			DE Ep	69301166 T2 0557196 A1	29-08-1996 25-08-1993
			ES	2082598 T3	16-03-1996
			JP US	6009341 A 5849278 A	18-01-1994 15-12-1998
			ÜS	5858338 A	12-01-1999
EP 1048282	Α	02-11-2000	FR	2792829 A1	03-11-2000
	•		BR	0001231 A 2307085 A1	02-05-2001
			CA CN	1273083 A	28-10-2000 15-11 <b>-</b> 2000
			EP	1048282 A1	02-11-2000
			JP	2000319127 A	21-11-2000
EP 0923928	Α	23-06-1999	FR	2772602 A1	25-06-1999 11-04-2000
			BR CN	9805775 A 1225260 A	11-04-2000
			EP	0923928 A1	23-06-1999
			JP JP	3256507 B2 11236314 A	12-02-2002 31-08-1999
			PL	330455 A1	05-07-1999

Information on patent family members

national Application No
PCT/FR 01/03939

Patent document cited in search report	Publicatio date	"	Patent family member(s)		Publication date
EP-0930060	A 21-07-	1999 FR	2772601	A1	25-06-1999
		BR	9805529		11-04-2000
		CN	1225257		11-08-1999
		DE	69800991		02-08-2001
		DE	69800991		04-10-2001
		EP	0930060		21-07-1999
		ES	2161026		16-11-2001
		JP	11246441		14-09-1999
			330457		
		PL			05-07-1999
		US 	6254877 		03-07-2001
EP 0749747	A 27-12-		2735689		27-12-1996
•		AT	174502	T	15 <b>-</b> 01-1999
		CA	2197496	A1	09-01-1997
		DE	69601147		28-01-1999
		DE	69601147		02-06-1999
		ÉP.	0749747		27-12-1996
		ES	2128149		01-05-1999
		MO	9700663		09-01-1997
		JP	2000044426		15-02-2000
		JP	3225967		05-11-2001
		JP	10501005		27-01-1998
		US			
			5851517 		22-12-1998
EP 0749746	A 27-12-		2735691		27-12-1996
		FR	2735690	A1	27-12-1996
		FR	2735692	A1	27-12-1996
•		FR	2735684	A1	27-12-1996
		AT	157529	T	15-09-1997
		DE	69600059	D1	09-10-1997
		DE	69600059		05-02-1998
		DK	749746		23-02-1998
		EP	0749746		27-12-1996
		ES.	2110857		16-02-1998
		MO	9700662		09-01-1997
		GR	3025474		27-02-1998
•		JP	3027008		27-03-2000
		JP	10502389		03-03-1998
		KR	231637		15-11-1999
•		US	5945095		31-08-1999
	A 02 01	1075	67770	A 1	06_02_1075
FR 2232303	A 03-01-		67772		06-03-1975
		BE	815977		06-12-1974
		CA	1024895		24-01-1978
		CH	603157		15-08-1978
		DE	2427671		02-01-1975
		FR	2232303		03-01-1975
		GB	1476194		10-06-1977
		IT	1050473		10-03-1981
		US	3937811		10-02-1976 26-12-1978
		US	RE29871		

nde Internationale No PCT/FR 01/03939

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A61K7/032 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimate consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimate dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électrorique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Α .	FR 2 785 179 A (OREAL) 5 mai 2000 (2000-05-05)	
A	US 5 783 657 A (PAVLIN MARK S ET AL) 21 juillet 1998 (1998-07-21) cité dans la demande	
A	WO 91 12793 A (OREAL) 5 septembre 1991 (1991-09-05) cité dans la demande	
A	WO 95 15741 A (OREAL ;PIOT BERTRAND (FR); SIRUGUE SYLVIE (FR); PATRAUD JEANNE (FR) 15 juin 1995 (1995-06-15) cité dans la demande	
	-/	

l	
X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
*A* document défintssant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre chation ou pour une raison spéciale (tetle qu'indiquée)  *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  *P* document publié avant la date de dépôt international, mais	To document utilárieur publiá après ta date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention.  X' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du méticr.  3' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche Internationale
5 avril 2002	15/04/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2	Fonctionnaire autorisé
NL = 2280 (4V Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Stienon, P

Formulaire PCT/ISA/210 (sulte de la deuxième faulille) (juillet 1892)

nde Internationale No PCT/FR 01/03939

		L CIALK C	01/03939
	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indicationdes passages p	ertinents	no. des revendications visées
A	US 3 645 705 A (SIEGFRIED WILLIAM ET AL) 29 février 1972 (1972-02-29) cité dans la demande		
А	US 3 148 125 A (S J STRIANSE ET ALL.) 8 septembre 1964 (1964-09-08) c1té dans la demande		
A	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) cité dans la demande		
А	US 5 998 570 A (PAVLIN MARK S ET AL) 7 décembre 1999 (1999-12-07) cité dans la demande		
A	EP 0 847 752 A (OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) cité dans la demande		
A	 EP 0 557 196 A (OREAL) 25 août 1993 (1993-08-25) cité dans la demande	į.	
Α .	EP 1 048 282 A (OREAL) 2 novembre 2000 (2000-11-02) cité dans la demande		,
A	EP 0 923 928 A (OREAL) 23 juin 1999 (1999-06-23) cité dans la demande		
A	EP 0 930 060 A (OREAL) 21 juillet 1999 (1999-07-21) cité dans la demande		
A	EP 0 749 747 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996–12–27) cité dans la demande		
A	EP 0 749 746 A (OREAL) 27 décembre 1996 (1996-12-27) cité dans la demande		
A	FR 2 232 303 A (OREAL) 3 janvier 1975 (1975-01-03) cité dans la demande		

Renseignements reir aux membres de familles de brevets

ande Internationale No PCT/FR 01/03939

Door	ument brevet cité		Date de		Membre(s) de la	Date de
	oport de recherche		publication		mille de brevet(s)	publication
FR	2785179	Α	05-05-2000	FR	2785179 A1	05-05-2000
US	5783657	Α	21-07-1998	AU	727433 B2	14-12-2000
				AU	5091998 A	15-05-1998
				AU	727577 B2	14-12-2000
			•	AU	5147098 A	15-05-1998
				BR	9712342 A	31-10-2000
	•			CN	1238678 A	15-12-1999
				EP	0939782 A1	08-09-1999
				EP	1027032 A1	16-08-2000
					2001502742 T	27-02-2001
				TW	385321 B	21-03-2000
				US	5998570 A	07-12-1999
			•	WO	9817243 A1	30-04-1998
				MO	9817705 A1	30-04-1998
				US	6169160 B1	02-01-2001
				US	6242509 B1	05-06-2001
				US 	6111055 A	29-08-2000
WO	9112793	Α	05-09-1991	FR	2659011 A1	06-09-1991
				AT	105171 T	15-05-1994
				AU	635630 B2	25-03-1993
				AU	7452491 A	18-09-1991
				CA	2046600 A1 :-	02-09-1991
				DE De .	69101889 D1	09-06-1994
				DE . EP	69101889 T2 0471054 A1	22-12-1994 19-02-1992
				ES	2052376 T3	01-07-1994
				MO	9112793 A1	05-09-1991
				JP	2623168 B2	25-06-1997
				JP	4505469 T	24-09-1992
				ÜS	5925337 A	20-07-1999
WO	9515741	Α	15-06-1995	FR	2713481 A1	16-06-1995
				ΑT	194280 T	15-07-2000
				BR	9406558 A	06-02-1996
				CA	2155425 A1	15-06-1995
				CN	1117709 A	28-02-1996
				DE	69425127 D1	10-08-2000
				DE	69425127 T2	22-03-2001
				EP	0662312 A1	12-07-1995
	•			ES	2147224 T3	01-09-2000
				MO	9515741 A1	15-06-1995
				HU	73044 A2	28-06-1996
				JP	2883206 B2	19-04-1999
				JP	8506598 T	16-07-1996
				PL	310127 A1 2142781 C1	27-11-1995
				RU US	5866149 A	20-12-1999 02-02-1999
					·	
				DE	2209421 A1	06-09-1973
US	3645705	A	29-02-1972			
	3645705 3148125	A A	29-02-1972 08-09-1964	AUCUN		
US	3148125	A	08-09-1964	AUCUN	208183 T	15-11-2001
US					208183 T 1977795 A	15–11–2001 03–10–1995
US	3148125	A	08-09-1964	AUCUN	208183 T 1977795 A 2185570 A1	

Ronselgnements rela

ix membres de familles de brevets

ande Internationale No PCT/FR 01/03939

				A4. 1. (A) 1: (a)	Doto do
Document brevet cité u rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5500209	Α		DK	750491 T3	04-03-2002
		,	EP	0750491 A1	02-01-1997
			МО	9524887 A1	21-09-1995
US 5998570	A	07-12-1999	US	5783657 A	21-07-1998
			ΑU	727433 B2	14-12-2000
			ΑU	5091998 A	15-05-1998
			ΑU	727577 B2	14-12-2000
			AU	5147098 A	15-05-1998
			BR	9712342 A	31-10-2000
			CN	1238678 A	15-12-1999
			EP	0939782 A1	08-09-1999
			ĒΡ	1027032 A1	16-08-2000
		•	JΡ	2001502742 T	27-02-2001
			TW	385321 B	21-03-2000
			MO	9817243 A1	30-04-1998
			WO	9817705 A1	30-04-1998
					02-01-2001
			US	6169160 B1	
			US	6242509 B1	05-06-2001
			US 	6111055 A	29-08-2000
EP 0847752	Α	17-06-1998	FR	2756176 A1	29-05-1998
			ΑT	202470 T	15-07-2001
			BR	9705926 A	27-04-1999
			CA	2220033 A1	26-05-1998
			DΕ	69705379 D1	02-08-2001
			DE	69705379 T2	31-10-2001
			EP	1129685 A2	05-09-2001
			EP	0847752 A1	17-06-1998
			ES	2160910 T3	16-11-2001
			JР	3034490 B2	17-04-2000
			JP	10158118 A	16-06-1998
EP 0557196	Α	25-08-1993	FR	2687569 A1	27-08-1993
			AT	132360 T	15-01-1996
			CA	2089984 A1	22-08-1993
			DE	69301166 D1	15-02-1996
			DΕ	69301166 T2	29-08-1996
			EP	0557196 A1	25-08-1993
			ES	2082598 T3	16-03-1996
			JР	6009341 A	18-01-1994
			ÜS	5849278 A	15-12-1998
		•	ÜS	5858338 A	12-01-1999
EP 1048282	Α	02-11-2000	FR	2792829 A1	03-11-2000
PI TOJOCOF	•1	JL 11 2000	BR	0001231 A	02-05-2001
			CA	2307085 A1	28-10-2000
			CN	1273083 A	15-11-2000
			EP	1048282 A1	02-11-2000
			JP	2000319127 A	21-11-2000
EP 0923928	Α	23-06-1999	FR	2772602 A1	25-06-1999
			BR	9805775 A	11-04-2000
			CN	1225260 A	11-08-1999
			EP	0923928 A1	23-06-1999
			_,		
			JP	3256507 B2	12-02-2002
					12-02-2002 31-08-1999 05-07-1999

Renseignements re

aux membres de familles de brevets

ande Internationale No
PCT/FR 01/03939

Document brevet cité u rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la familie de brevet(s)	Date de publication
EP 0930060	Α	21-07-1999	FR	2772601 A1	25-06-1999
			BR	9805529 A	11-04-2000
			CN	1225257 A	11-08-1999
			DE	69800991 D1	02-08-2001
			DE	69800991 T2	04-10-2001
			EP	0930060 A1	21-07-1999
			ES	2161026 T3	16-11-2001
			JP	11246441 A	14-09-1999
			PL	330457 A1	05-07-1999
			บร	6254877 B1	03-07-2001
EP 0749747	A	27-12-1996	FR	2735689 A1	27-12-1996
EF 0/49/4/	A	21-12-1330	AT	174502 T	15-01-1999
			CA	2197496 A1	09-01-1997
•			DE	69601147 D1	28-01-1999
			DE	69601147 T2	02-06-1999
			EP	0749747 A1	27-12-1996
			ES	2128149 T3	01-05-1999
			MO	9700663 A1	09-01-1997
			JP	2000044426 A	15-02-2000
			JP	3225967 B2	05-11-2001
			JP	10501005 T	. 27-01-1998
			US	5851517 A	22-12-1998
EP 0749746		27-12-1996	FR	2735691 A1	27-12-1996
21 0743740	• •	2, 22 2000	FR	2735690 A1	27-12-1996
			FR	2735692 A1	27-12-1996
			FR	2735684 A1	27-12-1996
			AT	157529 T	15-09-1997
			DE	69600059 D1	09-10-1997
					05-02-1998
			DE	69600059 T2	
			DK	749746 T3	23-02-1998
			EP	0749746 A1	27-12-1996
			ES	2110857 T3	16-02-1998
			WO	9700662 A1	09-01-1997
			GR	3025474 T3	27-02-1998
			JP	3027008 B2	27-03-2000
			JP	10502389 T	03-03-1998
			KR	231637 B1	15-11-1999
			US	5945095 A	31-08-1999
FR 2232303	Α	03-01-1975	LU	67772 A1	06-03-1975
LLOLOGO	,,		BE	815977 A1	06-12-1974
			CA	1024895 A1	24-01-1978
			CH	603157 A5	15-08-1978
			DE	2427671 A1	02-01-1975
				2232303 A1	03-01-1975
			FR	1476194 A	10-06-1977
			GB		10-03-1981
			IT	1050473 B	
			US US	3937811 A RE29871 E	10-02-1976 26-12-1978